



AUSLEGESCHRIFT 1 156 772

B 61372 IVb/12 o

ANMELDETAG: 21. FEBRUAR 1961

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 7. NOVEMBER 1963

1

Es ist bekannt, daß sich Olefine in der Gasphase bei erhöhten Drücken mit Wasserdampf zu Alkoholen umsetzen lassen. Besondere technische Bedeutung haben solche Verfahren bei der Herstellung von Äthylalkohol aus Äthylen erlangt. Das Verfahren wird in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt, und zwar dient in aller Regel als Katalysator Phosphorsäure, die auf Trägern aufgebracht ist. Als geeignetes Trägermaterial kommen hierbei z. B. Aktivkohle, Kieselgur, Kieselsäure usw. in Betracht. Leider haben diese Trägermaterialien im allgemeinen den Nachteil einer zu geringen Festigkeit, so daß ein häufiger Kontaktwechsel durchgeführt werden muß, was für großtechnische Verfahren naturgemäß eine erhebliche Belastung bedeutet.

Weitere brauchbare Kontaktträger gehen aus von verschiedenen Formen calcinierter Diatomeenerde. Dieser Träger besteht hauptsächlich aus Siliciumdioxid in Form vollständiger oder unvollständiger Diatomeenskelette, die durch Ton oder tonartige Stoffe zusammengehalten oder verbunden werden. Bei derartigen Trägern ist zwar die mechanische Festigkeit wesentlich besser als beispielsweise beim Kieselgel. Andererseits haben sie den Nachteil, daß während der Reaktion die in ihnen enthaltenen Eisen- und Aluminiumoxyde durch die Einwirkung der Phosphorsäure herausgelöst werden, wodurch es in den nachgeschalteten Apparaturen, insbesondere den Regeneratoren, zu störenden Verstopfungen kommt. Der Kontakt backt schon nach verhältnismäßig kurzer Betriebszeit zu einer festen Masse zusammen und muß gleichfalls, jeweils unter erheblichen Aufwendungen, durch einen neuen Kontakt ersetzt werden.

Zur Beseitigung dieser Mängel ist bereits vorgeschlagen worden, diatomeenschalenhaltige Kontaktträger einer besonderen Behandlung zu unterwerfen, die darin besteht, das man das Trägermaterial zunächst mit Phosphorsäure imprägniert, dann bei Temperaturen bis 400° C mit Wasserdampf behandelt. Anschließend wird mit angesäuertem Wasser längere Zeit hindurch digeriert, getrocknet und das Trägermaterial wiederum mit Phosphorsäure imprägniert. Die so hergestellten modifizierten Kontakte zeichnen sich durch eine gegenüber den bisherigen bekannten Kontakten erhöhte Abriebfestigkeit aus. Zugleich zeigen sie auch eine gute Aktivität. Sie haben sich in der betrieblichen Anwendung gut bewährt. Vorteilhaft bei diesen Kontakten ist ferner, daß Verstopfungserscheinungen in wesentlich vermindertem Umfang auftreten. Auch hier zeigen sich allerdings nach Betriebszeiten von nur wenigen Monaten Mängel in der Abriebfestigkeit. So lassen sich z. B. im unteren

Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Herstellung von Alkoholen durch katalytische Hydratation von Olefinen

Anmelder:

Bergwerksgesellschaft Hibernia
Aktiengesellschaft, Herne

Dr. Ermbrecht Rindtorff, Recklinghausen,
und Dr. Wilhelm Ester, Herne,
sind als Erfinder genannt worden

2

Drittel des Kontaktofens deutlich Ansammlungen von pulverförmig abgeriebenem Material feststellen, die eine erhebliche Erschwerung des Gasdurchgangs bewirken und daher auch hier nur begrenzte Betriebszeiten zulassen.

Es sind weiterhin eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von verschiedenen Katalysatoren bekanntgeworden. So kann man beispielsweise Aluminiumoxyd, das nicht entwässert wurde, in Pulverform mit der wäßrigen Lösung eines Aluminiumsalzes vermischen, die Paste zu Strängen oder dergleichen verpressen und anschließend trocknen und erhitzen. Weiter kann man in konzentrierter Phosphorsäure Aluminiumoxyd oder Aluminiumhydroxyd auflösen und in die entstehende Masse so viel Kieselsäure eintragen, daß man eine noch feuchte plastische Masse erhält, die dann verformt, getrocknet und calciniert wird. Kontakte dieser Art sollen vor allem für Olefinreaktionen geeignet sein. Weiter kann man bestimmte Formen von Tonerde mit Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure oder Gemischen dieser imprägnieren. Anschließend wird verformt und in üblicher Weise weiter aufgearbeitet. Es ist auch möglich, Kaolinton mit Schwefelsäure umzusetzen und das Gemisch ohne Auswaschen der wasserlöslichen Bestandteile zu erhitzen, wobei dann bei so hoher Temperatur calciniert werden muß, daß das Sulfat im wesentlichen aus dem geformten Gemisch entfernt wird. Katalysatoren der vorgenannten Art kommen in erster Linie für Crackverfahren in Betracht, in Einzelfällen ist auch eine Verwendung beispielsweise für Polymerisationen mög-

lich. Bisher wurde noch nicht untersucht, ob und gegebenenfalls inwieweit derartige Crackkatalysatoren als Kontaktträger für die katalytische Hydratation von Olefinen geeignet sind.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der überraschenden Feststellung, daß sich Katalysatoren, wie sie beispielsweise für Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen, insbesondere zur Spaltung, Isomerisierung oder Reformierung von Kohlenwasserstofffraktionen eingesetzt werden, unter bestimmten Voraussetzungen mit ausgezeichneten Effekten als Katalysatorträger für die Durchführung der katalytischen Hydratation von Olefinen anwenden lassen. Bei diesen Katalysatoren handelt es sich um die handelsüblichen Kontakte, die, ausgehend von Bentonit, gegebenenfalls unter Zusatz von Kaolinton usw., in an sich bekannter Weise hergestellt sind. Katalysatoren dieser Art enthalten einen hohen Anteil an montmorillonitartigen Mineralien und gegebenenfalls außer dem Montmorillonit noch Beidellit, Nontronit, Hectorit, Saponit und Sauconit. Diese bekannten Kontakte enthalten wechselnde Mengen an Aluminium- und Eisenoxiden. Bei der Herstellung der Kontakte geht man im allgemeinen so vor, daß diese Verbindungen durch eine Säurebehandlung zum Teil entfernt werden. Es ist auch bekannt, die Säureauslaugung derart zu führen, daß praktisch alle löslichen Verbindungen aus dem Ausgangsmaterial entfernt werden. In diesem letzteren Fall muß aber dann wieder ein Zusatz an Aluminiumverbindung erfolgen, da die Kontakte z. B. bei den Spaltreaktionen nur mit einem Mindest- Al_2O_3 -Gehalt aktiv genug sind. Die handelsüblichen Kontakte der genannten Art besitzen daher zumeist einen Gehalt an Al_2O_3 von mindestens 15%.

Für die vorliegende Erfindung ist nun die Erkenntnis wesentlich, daß solche in Form von Kugeln, Zylindern, Tabletten od. dgl. vorliegenden Kontakte mit ausgezeichnetem Effekt als Kontaktträgersubstanzen bei der katalytischen Hydratation von Olefinen angewendet werden können, wenn sie, bevor die Imprägnierung mit dem Säurekatalysator erfolgt, bei Zimmertemperatur oder erhöhter Temperatur bis zum Siedepunkt des Gemisches mit Mineralsäuren, beispielsweise wäßriger HCl , derart behandelt werden, daß sie einen Al_2O_3 -Gehalt von unter 10% aufweisen. Die so hergestellten Kontaktträger büßen bei dieser Behandlung überraschenderweise nur wenig von ihrer sehr hohen Abriebfestigkeit ein, wie sie bei der Durchführung von Crackverfahren, beispielsweise in der Wirbelschicht, unerläßlich ist. Die Festigkeit dieser Kontakte ist der Festigkeit der bisher bekannten Hydratationskontakte weit überlegen. Zugleich zeichnen sich diese Kontakte durch ihre hohe Absorptionsfähigkeit für Phosphorsäure aus.

Im einzelnen wird bei Herstellung der Kontakte wie folgt verfahren. Die beispielsweise als Kügelchen von 5 mm Durchmesser erhältlichen Katalysatoren werden bevorzugt mit einer 5- bis 25%igen Salzsäure bei erhöhter Temperatur (z. B. 100°C) digeriert, bis ein Al_2O_3 -Gehalt von beispielsweise 3% oder weniger erreicht ist. Zweckmäßig wird die Säurebehandlung so weit durchgeführt, daß im wesentlichen alles Aluminiumoxyd entfernt wird, was unter den Reaktionsbedingungen der Hydratation (z. B. bei 300°C) in Phosphorsäure löslich ist, wobei jedoch wiederum zu beachten ist, daß die Abriebfestigkeit des Kontakts keine wesentlichen Beeinträchtigungen erfahren soll. Überraschenderweise hat sich herausgestellt, daß

Kontaktkörper der genannten Art noch eine hinreichende Festigkeit besitzen, wenn der Al_2O_3 -Gehalt durch die Säurebehandlung bis auf etwa 0,6% entfernt wurde. Die Menge des jeweils herauszulösenden Aluminiumoxyds hängt selbstverständlich von der Art der jeweils behandelten geformten Kontaktträgersubstanzen ab. Im allgemeinen hat sich gezeigt, daß Kontakte, die nach der erfindungsgemäßen Behandlung noch einen Al_2O_3 -Gehalt von vorzugsweise zwischen etwa 5 und 1% aufwiesen, sehr gute Eignung für die Anwendung bei der katalytischen Hydratation von Olefinen aufweisen.

Die Säurebehandlung kann in einer oder mehreren Stufen erfolgen, wobei gegebenenfalls mit verschiedenen Säurekonzentrationen gearbeitet wird. Die Säurebehandlung kann auch kontinuierlich erfolgen. Nach Erreichung des jeweils gewünschten Al_2O_3 -Gehalts wird der Kontakt dann gewaschen und getrocknet, gegebenenfalls nochmals mit Wasserdampf digeriert und anschließend getrocknet. Als Säuren für die Behandlung können an Stelle von Salzsäure auch Schwefelsäure, Phosphorsäure u. dgl. eingesetzt werden. Wegen der einfacheren Manipulation wird jedoch Salzsäure bevorzugt. Anschließend wird mit Phosphorsäure (bevorzugt 50- bis 85%ig) imprägniert. Der Kontakt kann dann unmittelbar z. B. für die Herstellung von Äthylalkohol aus Äthylen und Wasser eingesetzt werden.

Nach der Behandlung weist der Kontakt, wie schon gesagt, noch eine sehr hohe Festigkeit auf. Zugleich wird auch das Porenvolumen wesentlich vergrößert. Dies ist deshalb so überraschend, weil infolge der Säurebehandlung erwartet werden mußte, daß das dreischichtige Kristallgitter bei den Montmorillonitmineralien durch die verstärkte Herauslösung des Al_2O_3 erheblich in seinem Gefüge gestört werden würde. Zur Erzielung eines hohen Porenvolumens hat es sich daher als vorteilhaft erwiesen, von einem Ausgangsmaterial mit möglichst hohem Al_2O_3 -Gehalt, vorzugsweise über 16%, auszugehen.

Die hohe Festigkeit der erfindungsgemäß hergestellten Kontaktträger wird besonders deutlich bei folgendem Vergleich:

0,25 kg eines handelsüblichen Crackkontakts in Kugelform der Firma Südchemie K 307, bis zu 5 mm Durchmesser, der gemäß vorliegender Erfindung behandelt wurde, werden in eine Trommel von 5 l Füllvolumen gegeben. Sodann läßt man die Trommel rotieren und stellt nach Erreichung von 100 000 Umdrehungen den Abrieb fest. Bei dem erfindungsgemäß behandelten Kontakt beträgt der Abrieb 1,4%. Zum Vergleich wurde eine gleiche Menge eines aus zylinderförmigen Körpern (5 · 2 mm) bestehenden Diatomeenschalenkontakts unter den gleichen Bedingungen eingesetzt. Dieser Kontakt war zuvor einer besonderen Behandlung unterworfen worden, und zwar zunächst mit Phosphorsäure imprägniert worden, dann bei 300°C 3 Stunden mit Wasserdampf behandelt worden, anschließend gekühlt und mit 100°C heißem angesäuertem Wasser 1 Stunde lang digeriert worden, schließlich säurefrei gewaschen und bei 125°C getrocknet worden. Nach 100 000 Umdrehungen der Trommel ergab sich ein Abrieb von 10%.

Gegenüber dem letztbeschriebenen Kontakt zeigt sich abgesehen von der wesentlich höheren Lebensdauer des erfindungsgemäßen Kontakts auch noch ein weiterer Vorteil. Während bei dem bekannten Kon-

takt pro 200 bis 400 l erzeugten Alkohols etwa 1 kg 100%ige Phosphorsäure benötigt werden, kann man beim erfindungsgemäßen Kontakt mit derselben Menge 1000 bis 4000 l Alkohol herstellen. Man erhält also, berechnet auf das Kontaktvolumen, wesentlich höhere Leistungen, was auf das erhöhte Porenvolumen zurückzuführen sein dürfte. Der erfindungsgemäße Kontakt ist auch wesentlich billiger als der bekannte Kontakt.

Einer Säurebehandlung gemäß vorliegender Erfindung bedarf es dann nicht, wenn man von vornherein von Kontaktträgern ausgehen kann, die bereits im wesentlichen von dem in ihnen enthaltenen, unter den Reaktionsbedingungen der Hydratation säurelöslichen Aluminiumoxyd befreit sind. Gegebenenfalls genügt auch eine kurze Nachbehandlung solcher Substanzen mit Säure.

An Stelle von bentonithaltigen Ausgangssubstanzen lassen sich auch geformte Kontaktkörper aus anderen mineralischen Tonerdesilikaten, wie z. B. Kaolin, für das erfindungsgemäße Verfahren verwenden, sofern die zu behandelnden geformten Körper eine hinreichende Festigkeit aufweisen.

Beispiel

250 g eines bentonithaltigen Crackkatalysators in Form von Kugeln (Durchmesser etwa 5 mm) wurde mit 400 cm³ einer 20%igen Salzsäure bei 100 bis 110° C behandelt und anschließend mit 500 cm³ Wasser gewaschen. Nach insgesamt fünfmaliger Durchführung der Behandlung wurde mit Luft von etwa 110 bis 120° C getrocknet. Das Porenvolumen betrug dann 720 bis 800 cm³ je Kilogramm Ware. Da-

nach erfolgte Tränkung mit 70%iger Phosphorsäure bis zur Sättigung; die überschüssige Phosphorsäure ließ man ablaufen. Anschließend erfolgte Trocknung mit Luft bei 110 bis 120° C. Vom Träger waren 450 g Phosphorsäure je Kilogramm Träger aufgenommen worden.

Wird ein so hergestellter Kontakt unter den bekannten Bedingungen zur Herstellung von Äthylalkohol und Wasser eingesetzt, so ist es ohne Schwierigkeiten möglich, Kontaktaufzeiten von wesentlich mehr als einem Jahr zu erreichen.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Herstellung von Alkoholen durch katalytische Hydratation von Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß man einen geformten Kontaktkörper aus mineralischen Tonerdesilikaten, insbesondere einen handelsüblichen bentonithaltigen Kontaktkörper für Hydrierungen und Dehydrierungen derart mit Mineralsäure behandelt, daß er einen Al₂O₃-Gehalt von weniger als 10% aufweist, wonach man den so erhaltenen Kontaktträger in an sich bekannter Weise mit Phosphorsäure tränkt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Säurebehandlung so weit fortgeführt wird, bis der Kontaktkörper zwischen etwa 5 und 1% Al₂O₃ enthält.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschriften Nr. 864 863, 720 576, 893 048;

deutsche Auslegeschrift Nr. 1 063 127.

